

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 9 - 2 0 9 2 3 3

(43) 【公開日】 平成 9 年 (1 9 9 7) 8 月 1 2 日

(54) 【発明の名称】 プリント配線基板用ガラスクロス及びプリント配線基板

(51) 【国際特許分類第 6 版】

D03D 1/00

C03C 25/02

D03D 15/00

H05K 1/03 610

【 F I 】

D03D 1/00 A

C03C 25/02 Q

D03D 15/00 A

H05K 1/03 610 T

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 3

【出願形態】 F D

【全頁数】 6

(21) 【出願番号】 特願平 8 - 3 3 1 1 1

(22) 【出願日】 平成 8 年 (1 9 9 6) 1 月 2 9 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 0 0 0 0 0 3 9 7 5

【氏名又は名称】 日東紡績株式会社

【住所又は居所】 福島県福島市郷野目字東 1 番地

(72) 【発明者】

【氏名】 斎藤 純一

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-209233

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1997 (1997) August 12 day

(54) [Title of Invention] PRINTED CIRCUIT BOARD GLASS CLOTH AND PRINTED CIRCUIT BOARD

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

D03D 1/00

C03C 25/02

D03D 15/00

H05K 1/03 610

[FI]

D03D 1/00 A

C03C 25/02 Q

D03D 15/00 A

H05K 1/03 610 T

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 3

[Form of Application] FD

[Number of Pages in Document] 6

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 8-33111

(22) [Application Date] 1996 (1996) January 29 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000003975

[Name] NITTO BOSEKI CO. LTD. (DN 69-053-9622)

[Address] Fukushima Prefecture Fukushima City Gonome letter east 1

(72) [Inventor]

[Name] Saito Junichi

【住所又は居所】福島県福島市松川町美郷3-19-8

(72) 【発明者】

【氏名】井ノ口 博一

(57) 【要約】

【課題】 耐CAF性に優れたプリント配線基板を可能とするガラスクロスを得ること。

【解決手段】 ガラスクロスを構成するガラスヤーンの引張り強さが47 g/tex以上であり、ガラスヤーンの集束剤がフィルム形成成分として、水溶性ウレタン樹脂及び／又は水溶性エポキシ樹脂を含み、更にシランカップリング剤を含み、且つ、集束剤の付着率が0.05～0.4%の範囲にあるプリント配線基板用ガラスクロス、及びこのガラスクロスを補強材とするプリント配線基板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラスクロスを構成するガラスヤーンの引張り強さが47 g/tex以上であり、前記ガラスヤーンの集束剤の必須成分としてフィルム形成成分とシランカップリング剤を含み、該フィルム形成成分が水溶性ウレタン及び／又は水溶性エポキシ樹脂であり、前記ガラスヤーンの集束剤の付着率が0.05～0.4%の範囲にあることを特徴とするプリント配線基板用ガラスクロス。

【請求項2】 請求項1におけるシランカップリング剤がアミン系シランカップリング剤であることを特徴とするプリント配線基板用ガラスクロス。

【請求項3】 請求項1に記載のガラスクロスを補強材としていることを特徴とするプリント配線基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プリント配線基板の補強材として用いられるガラスクロスに関し、特に、耐CAF性に優れたプリント配線基板を可能とするプリント配線基板用ガラスクロスに関する。

【0002】

【従来の技術】 電子機器の小形化、高性能化に伴い、その中に使われるプリント配線板も多層化や高性能化が進んでいる。この様なプリント配線板に用いられる基板には、特性や信頼性向上の要求が厳しく求められている。特に高密度化によって、スルーホール間や、内層ラインとスルーホール間が狭

[Address] Fukushima Prefecture Fukushima City Matsukawa-machi Misato 3-19-8

(72) [Inventor]

[Name] Inokuchi Hirokazu

(57) [Abstract]

[Problem] Obtain glass cloth which makes printed circuit board which is superior in CAF resistance possible.

[Means of Solution] Tensile strength of glass yarn which forms glass cloth is 47 g/tex or greater, bundle binder of glass yarn including water-soluble urethane resin and/or water-soluble epoxy resin as film formation component, furthermore it includes the silane coupling agent, at same time, glass cloth for printed circuit board where deposition ratio of bundle binder is a range of 0.05 to 0.4 %, printed circuit board which designates this glass cloth as reinforcement:

[Claim(s)]

[Claim 1] Tensile strength of glass yarn which forms glass cloth is 47 g/tex or greater, including the film formation component and silane coupling agent as essential ingredient of bundle binder of the aforementioned glass yarn, said film formation component is water solubility urethane and/or water-soluble epoxy resin, it designates that the deposition ratio of bundle binder of aforementioned glass yarn is a range of 0.05 to 0.4 % as feature, glass cloth for printed circuit board.

[Claim 2] Glass cloth for printed circuit board which designates that silane coupling agent in Claim 1 is amine type silane coupling agent as feature.

[Claim 3] Printed circuit board which designates that glass cloth which is stated in Claim 1 is designated as reinforcement as feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] As for this invention, especially, it regards glass cloth for printed circuit board which makes printed circuit board which is superior in CAF resistance possible in regard to the glass cloth which is used as reinforcement of printed circuit board.

[0002]

[Prior Art] Miniaturization of electronic equipment, attendant upon making high performance, printed circuit board which among those is used multilayering and making high performance are advanced. Request of characteristic and reliability improvement is harshly sought from the substrate which is used for this kind of printed

くなっていることで、絶縁抵抗が低下する現象が見られるようになり、信頼性における重要な問題となっている。この原因の一つとして、導体間に発生する銅マイグレーション（電食）の影響が考えられる。電食は、電圧印加の高湿度環境下で、導体である銅が陽極から溶け出して析出し、絶縁材を通して陰極と導通する現象である。

【0003】電食は表面レジストや接着剤層に発生するデンドライトと、内層ガラス繊維と樹脂の界面において発生するCAF (Conductive Anodic Filaments) に分けられる。ガラスクロス-エポキシ基板に多く発生するCAFは、プリント配線板の信頼性に関わるものであり、今後最も重要な品質特性の一つである。これまでもCAFを改良するために、樹脂、ガラスクロスの表面処理によるガラス繊維と樹脂の界面の接着性、ドリル加工性等の検討が行われてきたが、はっきりとした原因はつかめていない。プリント配線基板に用いられるガラスクロスはクロスが製織された後で、400℃前後の温度で加熱され、製織のために使われている澱粉主体のサイズ剤が除去された後、樹脂との接着を確保するために表面処理が施される、というプロセスで製造されている。従って、電気絶縁性、耐熱性といったガラス繊維と樹脂の界面に関わる基板特性の改良は、加熱脱サイズ後の表面処理の改良により、顕著な効果が得られていた。しかしながら、昨今のCAFに代表される厳しい要求に対しては、この表面処理によっても十分な効果が得られておらず、マトリックスである樹脂の面からもいろいろな検討が成されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】耐電食性、特に耐CAF性に優れたプリント配線基板及びこの基板を可能とするガラスクロスを得ることを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決するため鋭意検討の結果、ガラスクロスを構成するガラスヤーンの引張り強さが 47 g/tex 以上であり、前記ガラスヤーンの集束剤の必須成分としてフィルム形成成分とシランカップリング剤を含み、該フィルム形成成分が水溶性ウレタン及び/又は水溶性エポキシ樹脂であり、前記ガラスヤーンの集束剤の付着率が0.05～0.4%の範囲とするプリント配線基板用ガラスクロスにより解決可能であることを見出したものである。また、前記シランカップリング剤がアミン系シランカップリング剤である場合に、より良好な結果を得られることを見出したものである。更に、このガラスクロスを補強材としてもちいることにより耐CAF性に優れたプリント配線基板の得られることを見出したものである。

circuit board. Especially, with high densification, between through hole and, by fact that between of inner layer line and through hole becomes narrow, it reaches the point where you can see phenomenon where insulating resistance decreases it has become important problem in reliability. As one of this cause, you can think influence of copper migration (electroetching) which occurs between conductor. Under high humidity environment of applying voltage, copper which is a conductor starting dissolving from anode, it precipitates electroetching, passes insulator and cathode and it is a phenomenon which continuity is done.

【0003】Electroetching is divided into CAF (conductive anodic filament s) which occurs in interface of the dendrite and inner layer glass fiber and resin which occur in surface resist and the adhesive layer. CAF which occurs mainly in glass cloth-epoxy group sheet is something which relates to reliability of printed circuit board, in future is one of the most important quality characteristic. So far, in order to improve CAF, adhesiveness of interface of the glass fiber and resin due to surface treatment of resin and glass cloth, drill fabricability or other examination was done, but cause which it is clear has not grasped. glass cloth which is used for printed circuit board cloth weaving after being done, is heated with temperature approximately of 400 °C, after the sizing of starch main component which is used because of weaving is removed, it is produced with process that surface treatment is administered in order to guarantee glueing with resin. Therefore, as for improvement of substrate characteristic which relates to interface of glass fiber and resin such as electrically insulating property and heat resistance, remarkable effect was acquired by improvement of surface treatment after heating desizing. But, sufficient effect is not acquired with this surface treatment it is represented in the CAF of these days vis-a-vis harsh request, various examination is formed even from aspect of resin which is a matrix.

【0004】

【Problems to be Solved by the Invention】Printed circuit board which is superior in electroetching resistance and especially CAF resistance, and glass cloth which makes this substrate possible is obtained as objective.

【0005】

【Means to Solve the Problems】As for this inventor etc, In order to solve aforementioned problem, result of diligent investigation, the tensile strength of glass yarn which forms glass cloth is 47 g/tex or greater, including the film formation component and silane coupling agent as essential ingredient of bundle binder of aforementioned glass yarn, said film formation component is water solubility urethane and/or water-soluble epoxy resin, is something which looks at that it is dissolution possible with glass cloth for printed circuit board deposition ratio of bundle binder of aforementioned glass yarn makes range of 0.05 to 0.4 % and starts coming out. In addition, it is something which looks at that satisfactory result it is acquired to case where aforementioned silane coupling agent is the amine type silane coupling agent, and starts

【0006】

【発明の実施の態様】本発明のプリント配線基板用ガラスクロスは、ガラスクロスを構成するガラスヤーンの引張り強さが 47 g/tex 以上であることを要する。一般にプリント配線基板用ガラスクロスに用いられるガラスヤーンはフィラメント径が $5 \sim 10 \mu\text{m}$ で、 tex 番手が $10 \sim 135$ の範囲のものが多用されている。本発明のガラスクロスに用いられるガラスヤーンも引張り強さが 47 g/tex 以上であれば前記範囲のものを使用することができる。本発明のガラスクロスに用いられるガラスヤーンの集束剤は必須成分としてフィルム形成成分とシランカップリング剤を含み、フィルム形成成分が水溶性ウレタン及び／又は水溶性エポキシ樹脂であり、集束剤の付着率が $0.05 \sim 0.4\%$ の範囲にあることを要する。集束剤の成分としては、これ以外に脂肪酸エステル系やカチオン系の潤滑剤や界面活性剤等も添加することができる。

【0007】フィルム形成成分として用いられる水溶性ウレタン樹脂としては、ポリオキシアルキレン化合物、例えばポリオキシエチレングリコールやポリオキシエチレンオキシプロピレングリコール等とジフェニルメタンジイソシアネートやトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネートと反応したもの等があげられる。また、水溶性エポキシ樹脂としては、アミン変性エポキシ樹脂、エチレンオキサイド付加エポキシ樹脂、エチレンオキサイド付加ビスフェノールAがあげられる。アミン変性エポキシ樹脂としては、エポキシ樹脂の分子中にビスフェノール核を1～3個有するビスフェノール系エポキシ樹脂が適しており、このエポキシ樹脂にジエタノールアミンを反応させて得られたアミン変性エポキシ樹脂が望ましい。エポキシ樹脂とジエタノールアミンとの反応率は、エポキシ樹脂1分子中に有するエポキシ基の50%以上とジエタノールアミンとが反応していることが望ましい。50%より低い場合は、エポキシ樹脂に十分な水溶性を与えることができない。また、エチレンオキサイド付加エポキシ樹脂としては、アミン変性の場合と同様に、エポキシ樹脂の分子中にビスフェノール核を1～3個有するビスフェノール系エポキシ樹脂が適しており、エチレンオキサライドの付加モル数は、8モル以上、好ましくは8～13モルである。エチレンオキサライドの付加モル数が8モルより少ない場合は、エポキシ樹脂に対して十分な水溶性を与えることができず、また、13モルより多い場合は、水溶性が大きすぎて積層物の性能に悪影響を与える。エチレンオキサライド付加ビスフェノールAの場合も同様である。前記したフィルム形成成分は1種類だけで用いることもできるが、2種類以上を混ぜて使用することもできる。集束剤に含まれるフィルム形成成分は、集束剤調合液中の重量%で1.0～5.0%である。

【0008】集束剤の必須成分であるシランカップリング剤としては、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラ

coming out. Furthermore, it is something which looks at that printed circuit board which is superior in CAF resistance this glass cloth as reinforcement by using is acquired and starts coming out.

【0006】

[Embodiment of execution of invention] Glass cloth for printed circuit board of this invention requires fact that tensile strength of glass yarn which forms glass cloth is 47 g/tex or greater. As for glass yarn which is used for glass cloth for printed circuit board generally the filament diameter being 5 to $10 \mu\text{m}$, tex count is used those of range of the 10 to 135 . If glass yarn which is used for glass cloth of this invention tensile strength is the 47 g/tex or greater, those of aforementioned range can be used. As for bundle binder of glass yarn which is used for glass cloth of this invention including film formation component and silane coupling agent as essential ingredient, film formation component is water solubility urethane and/or water-soluble epoxy resin, fact that deposition ratio of bundle binder is a range of the 0.05 to 0.4% is required. As component of bundle binder, it can add also fatty acid ester system and lubricant and surfactant etc of cationic type other than this.

【0007】 polyoxyalkylene compound, for example polyoxyethylene glycol and polyoxyethylene oxypropylene glycol etc and you can list diphenylmethane diisocyanate and the toluene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate and those etc which react with isophorone diisocyanate as the water-soluble urethane resin which is used as film formation component. In addition, it can increase amine modified epoxy resin, ethylene oxide addition epoxy resin and ethylene oxide addition bisphenol A as the water-soluble epoxy resin. As amine modified epoxy resin, bisphenol-based epoxy resin which 1 to 3 it possesses bisphenol nucleus is suitable in molecule of epoxy resin, amine modified epoxy resin which reacting, acquires the diethanolamine in this epoxy resin is desirable. As for reaction ratio of epoxy resin and diethanolamine, it is desirable to have reacted with for 50% or higher and diethanolamine of epoxy group which it possesses in epoxy resin 1 molecule. When it is lower than 50% , it is not possible to give satisfactory water solubility to epoxy resin. In addition, in same way as amine modified case, bisphenol-based epoxy resin which 1 to 3 it possesses bisphenol nucleus is suitable in molecule of epoxy resin as the ethylene oxide addition epoxy resin, number of moles added of ethylene oxide, is 8 mole or more and preferably 8 to 13 mole. When number of moles added of ethylene oxide is less than 8 mole, when it is not possible, to give satisfactory water solubility, *vis-a-vis* epoxy resin in addition, it is more than 13 mole, water solubility being too large, adverse effect is given to the performance of lamination. In case of ethylene oxide addition bisphenol A it is similar. Before as for film formation component which was inscribed can also use with just the 1 kind, but mixing 2 kinds or more, it can also use. film formation component which is included in bundle binder is 1.0 to 5.0% with weight% in bundle binder combined liquid.

【0008】 γ -aminopropyl triethoxysilane, N - β -(aminoethyl)- γ -aminopropyl triethoxysilane, N - β -(N -vinyl benzylamino ethyl)- γ -aminopropyl trimethoxysilane acetate, γ -meta acryloxy propyl

ン、 $N-\beta-(N-\text{ビニルベンジルアミノエチル})-\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、 γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシエトキシ)シラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等、またはその混合物があげられる。集束剤に含まれるシランカップリング剤成分は、集束剤調合液中の重量%で、0.05~2.0%である。また、集束剤の潤滑剤成分としては、テトラエチレンペンタミンジステアレートやブチルステアレート等をそれぞれ0.03~0.15%、0.2~1.0%使用することができる。

【0009】本発明のガラスクロスを構成するガラスヤーンの集束剤の付着率は、0.05~0.4%の範囲にあることを要する。しかし、クロスの種類や製織条件などにより集束性を強化する必要がある場合は、上限を1.0%程度まで上げることができる。この場合は、ガラスクロスを製織後水洗等により集束剤の付着率を0.4%以下とする必要がある。水洗の手段としては、水槽に浸漬後マングルで絞液する方法、水槽中に超音波発生器を設け、超音波により水洗を促進する方法、また、パイプロウオッシャー法や高圧水噴射等の装置を用いる方法などによることができる。水洗による集束剤付着率の低下が大きい場合は、水洗乾燥後にシランカップリング剤による処理を行うこともできる。本発明のガラスクロスは前記したガラスヤーンを用い定法により製織されて得られる。ガラスクロスの質量は20~350 g/m²で、織り組織は特に限定されないが取扱い性等の点で平織りが望ましい。

【0010】本発明のガラスクロスは、通常のプリント配線基板用ガラスクロスの場合に行われている集束剤の加熱脱油が行われていないため、クロスを構成しているガラスヤーンの強度低下が見られず、ガラス繊維が紡糸された時に近い状態が維持されている。このことは、集束剤成分中のシランカップリング剤とガラス繊維表面との関係においても望ましいことであると推定される。即ち、ガラス繊維の紡糸直後の表面活性の状態の時にシランカップリング剤が塗付されるため、ガラス繊維の表面とカップリング剤との間にSi-O-Si結合ができやすく、カップリング剤がガラス繊維の表面に強固に結合されることになる。このことは本発明のガラスクロスを用いてエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂をマトリックスとして、プリント配線基板を製造した場合、ガラス繊維の表面にマトリックス樹脂がカップリング剤を介して密着し、良好な界面状態を得ることができ、基板の機械的特性や電気的特性を向上させることができる。従って、従来技術では困難とされてきた耐CAF性も大幅に改良することが可能になった。シランカップリング剤としてアミン系シランカップリング剤を用い、マトリックス樹脂としてエポキシ樹脂を用いた場合、特に耐CAF性に優れたプリント配線基板を得られることが判明した。

【0011】本発明のガラスクロスは、集束剤成分として水溶性ウレタン樹脂及び/又は水溶性エポキシ樹脂を含むが、これらの成分は水溶性であるがエポキシ樹脂やポリエステル

trimethoxysilane, vinyl-tri(β-methoxy ethoxy)silane and γ-glycidyloxy propyl trimethoxysilane etc, or you can list blend as silane coupling agent which is a essential component of the bundle binder. silane coupling agent component which is included in bundle binder, with weight % in bundle binder combined liquid, is 0.05 to 2.0 %. In addition, tetraethylene pentamine distearate and butyl stearate etc respective 0.03 to 0.15 %, the 0.2 to 1.0 % can be used as lubricant component of bundle binder.

【0009】Deposition ratio of bundle binder of glass yarn which forms glass cloth of this invention requires fact that it is range of 0.05 to 0.4 %. But, when it is necessary to strengthen bundling property with types and the weaving condition etc of cloth, it is possible to increase upper limit to the 1.0 %. In this case, it is necessary to designate deposition ratio of bundle binder as the 0.4 % or lower glass cloth with water washing etc after weaving. As means of water washing method which in water tank after soaking does wrung liquid with mangle, method which provides ultrasound generator in water tank, promotes water washing with ultrasound. In addition, it is possible due to vibrowasher method and method etc which uses high pressure water jet or other equipment. When decrease of bundle binder deposition ratio with water washing is large, after water washing drying it is possible also to do treatment with silane coupling agent. glass cloth of this invention is acquired before making use of glass yarn which was inscribed weaving being done by fixed method. As for mass of glass cloth with 20 to 350 g/m², as for weaves especially it is not limited, but plain weave is desirable in handling property or other point.

【0010】As for glass cloth of this invention, because hot degreasing of bundle binder which is done in case of glass cloth for conventional printed circuit board is not done, you cannot see the strength decrease of glass yarn which forms cloth, when glass fiber spinning being done, close state is maintained. this regarding relationship between silane coupling agent and glass fiber surface in bundle binder component is presumed that it is a desirable thing. Namely, because silane coupling agent coating it is done at time of the state of surface activity immediately after spinning of glass fiber, it is easy to be able to designate Si-O-Si bond as with surface and coupling agent of the glass fiber, it means that coupling agent is connected to firm to surface of glass fiber. this when printed circuit board is produced with epoxy resin or other thermosetting resin as matrix making use of glass cloth of this invention, matrix resin through coupling agent in the surface of glass fiber, to stick, be able to acquire satisfactory interface state, mechanical property and electrical property of substrate it can improve. Therefore, with Prior Art CAF resistance which makes difficult greatly it became possible to improve. As silane coupling agent when epoxy resin is used making use of amine type silane coupling agent, as the matrix resin, printed circuit board which is superior in especially CAF resistance being acquired was ascertained.

【0011】Glass cloth of this invention includes water-soluble urethane resin and/or water-soluble epoxy resin as bundle binder component, but these component are water solubility, but because

樹脂等とも相溶性を有しているため、ガラス繊維とマトリックス樹脂との界面の密着性の疎外要因となりにくい。しかし、水との親和性も有するため付着量が大きすぎると界面密着性の疎外要因になる。従って、クロス上での集束剤成分の付着率は0.4%以下であることが望ましい。本発明の請求項3のプリント配線基板は、請求項1または2のガラスクロスを用いて製造する。マトリックス樹脂としては、エポキシ樹脂やポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂を使用し、プリプレグ法や連続法、湿式法等製造方法については特に限定されない。本発明のプリント配線基板には両面板や片面板、また多層用の基板及び多層板も含まれる。本発明のプリント配線基板は、補強材として熱劣化がなく、且つ、紡糸時のシランカップリング剤が塗付された状態のガラス繊維からなるガラスヤーンを構成系とするガラスクロスを用いているため、段落0010で述べているような理由により従来技術では得られなかった優れた耐CAF性をしめす。

【0012】

【実施例】

<実施例1>

(1) ガラスヤーンの製造

①ガラスヤーン ECG 75 1/0 0.7Z

②集束剤

フィルム形成成分…エピコート828にジエタノール

アミン1モル付加したもの

2.0% (固形分)

カップリング剤 …γ-アミノプロピルトリエトキシシラン

0.3% (固形分)

潤滑剤 …ブチルステアレート

0.5% (固形分)

水

97.2%

集束剤付着率

0.5%

(2) ガラスクロスの製造

①ガラスクロス 7628タイプ

打込み本数 経 44本/

also even such as epoxy resin or polyester resin it has possessed compatibility, alienation it is difficult to become factor of the adhesion of interface of glass fiber and matrix resin. But, because also affinity of water has, when deposited amount is too large, it becomes alienation factor of interface adhesion. Therefore, as for deposition ratio of bundle binder component on cloth it is desirable to be a 0.4% or lower. It produces printed circuit board of Claim 3 of this invention, making use of the glass cloth of Claim 1 or 2. As matrix resin, you use epoxy resin or polyester resin and polyimide resin, concerning manufacturing method such as prepreg method and continuous method and wet method especially you are not limited. two-sided board or single-sided board, in addition also substrate and multilayer board for multilayer are included in printed circuit board of this invention. printed circuit board of this invention is not a thermal degradation as reinforcement, at same time, because silane coupling agent at time of spinning glass cloth which designates the glass yarn which consists of glass fiber of state which coating is done as constituent yarn is used, CAF resistance which could not acquire with the Prior Art with kind of reason which has been expressed with paragraph 0010 and is superior is shown.

[0012]

[Working Example(s)]

<Working Example 1>

(1) Production of glass yarn

.circle-1. glass yarn ECG 75 1/0 0.7Z

.circle-2. bundle binder

Film formation component In Epikote 828 diethanol

Amine 1 mole those which are added. 2.0% (solid component)

Coupling agent ...γ-aminopropyl triethoxysilane

0.3% (solid component)

Lubricant ... butyl stearate 0.5% (solid component)

Water 97.2%

Bundle binder deposition ratio 0.5%

(2) Production of glass cloth

.circle-1. glass cloth 7628 type

Insertion number warp 44/25 mm

2.5 mm

緯 3.3本

Weft 3.3/25 mm

/ 2.5 mm

質量 2.15

Mass 215 g/m²g/m²

付着率 0.5

Deposition ratio 0.5 %

%

②水洗処理

.circle-2. water washing

①で得られたガラスクロスを超音波発生器が設けられた水槽中で30秒間水洗処理後マングルにより絞り110°Cで3分乾燥した。

In water tank where ultrasound generator can provide glass cloth which is acquired with .circle-1. 3 min it dried with drawing and 110 °C with the mangle after 30 second water washing.

③表面処理

.circle-3. surface treatment

②で得られた水洗ガラスクロスに表面処理を行った。シランカップリング剤は、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシランを1%水溶液により行った。

Surface treatment was done in water washing glass cloth which is acquired with .circle-2. silane coupling agent did N-β-(N-vinyl benzylamino ethyl)-γ-aminopropyl trimethoxysilane with 1 % aqueous solution.

付着率 0.15 %

Deposition ratio 0.15 %

ガラスクロスの引張り強さ 150 kg/2.5 mm

Tensile strength of glass cloth. 150 kg/25 mm

ガラスヤーンの引張り強さ 50.5 g/tex

Tensile strength of glass yarn. 50.5 g/tex

【0013】(3) プリント配線基板の製造

[0013] (3) Production of printed circuit board

(2)で得られたガラスクロスにFR-4タイプのエポキシ樹脂ワニス塗工してプリプレグを作成した。このプリプレグを8枚重ね、更にその上下に18 μmの銅箔を重ねて、温度170°C、圧力80 kg/cm²で120分で成形し、1.6 mm厚の積層板を作成した。

Glass cloth which is acquired with (2) painting epoxy resin varnish of the FR-4 type, it drew up prepreg. 8-layer you repeated this prepreg, furthermore repeated copper foil of the 18 μm to top and bottom, with temperature 170 °C and pressure 80 kg/cm² formed with the 120 min, drew up laminated board of 1.6 mm thickness.

(4) 耐CAF性試験

(4) CAF resistance test

この積層板について、スルーホール40孔を2孔づつが近接して対になるようにあけた。スルーホール条件は次の条件で行った。

Concerning this laminated board, at a time 2 hole proximity doing the through hole 40 hole, in order to become opposite, you opened. It did through hole condition with following condition.

ドリル径 0.9 mm

Drill diameter 0.9 mm

回転数 60000 rpm

Rotational frequency 60000 rpm

送り速度 1800 mm/min

Feed rate 1800 mm/min

孔壁間隔 300 μm

Hole wall interval 300 μm

スルーホール積層板をスルーホールメッキを行い、更に20対のそれぞれのスルーホール間に電圧を印加できるように回路を形成した。121°Cに設定したプレッシャークッカー中で30分間処理し、その後、85°C/85%雰囲気中で対になっているスルーホール間に100Vを印加し、スルーホール間で導通した時間と個数を調べた。その結果を表1に示す。

Through hole laminated board through hole plating was done, furthermore between respective through hole of 20 opposite imparting in order for it to be possible voltage, the circuit was formed. 30-minute it treated in pressure cooker which is set to 121 °C after that, imparting it did 100V between through hole which in 85 °C/85 % atmosphere becomes opposite it inspected time when continuity it does and then number between via. Result is shown in Table 1.

【0014】＜実施例2＞実施例1におけるガラスヤーンをECE225 1/0 1Zを用い、ガラスクロスは2116タイプ（打込み本数；経60本/25mm、緯58本/25mm、質量106g/m²）としたほかは実施例1と同様に行った。

ガラスヤーンの集束剤付着率 0
5.0 %

ガラスクロスの付着率（水洗及び表面処理後） 0
1.5 %

ガラスクロスの引張り強さ 82
kg/25mm

ガラスヤーンの引張り強さ 60
7g/tex

【0015】＜実施例3＞実施例1におけるガラスヤーンをECD450 1/0 1Zを用い、ガラスクロスは1080タイプ（打込み本数；経60本/25mm、緯46本/25mm、質量45g/m²）としたほかは実施例1と同様に行った。

ガラスヤーンの集束剤付着率 0
7.0 %

ガラスクロスの付着率（水洗及び表面処理後） 0
1.5 %

ガラスクロスの引張り強さ 54
kg/25mm

ガラスヤーンの引張り強さ 80
3g/tex

【0016】＜実施例4＞実施例1の表面処理におけるカップリング剤をγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとした他は実施例1と同様に行った。

＜実施例5＞実施例2の表面処理におけるカップリング剤をγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとした他は実施例2と同様に行った。

＜実施例6＞実施例3の表面処理におけるカップリング剤をγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとした他は実施例3と同様に行った。

【0017】＜比較例1＞実施例1で用いたガラスクロスについて、従来方法により製造した、即ち、澱粉系の集束剤によるガラスヤーンを用いて製織したガラスクロスを加熱脱油により集束剤を除去した後、シランカップリング剤により表面処理を行ったガラスクロスを用いた他は、実施例1と同様に行った。クロスの種類は7628タイプを用いた。

表面処理後のクロスの引張り強さ 100k

[0014] <Working Example 2> It did besides glass yarn in Working Example 1 glass cloth 2116 type (insertion number; warp 60/25 mm, weft 58/25 mm, mass 106 g/m²) with isdone making use of EC E225 1/0 1Z, in same way as Working Example 1.

Bundle binder deposition ratio of glass yarn. 0.50 %

Deposition ratio of glass cloth. (after water washing and surface treatment) 0.15 %

Tensile strength of glass cloth. 82 kg/25 mm

Tensile strength of glass yarn. 60.7 g/tex

[0015] <Working Example 3> It did besides glass yarn in Working Example 1 glass cloth 1080 type (insertion number; warp 60/25 mm, weft 46/25 mm, mass 45 g/m²) with isdone making use of ECD 450 1/0 1Z, in same way as Working Example 1.

Bundle binder deposition ratio of glass yarn. 0.70 %

Deposition ratio of glass cloth. (after water washing and surface treatment) 0.15 %

Tensile strength of glass cloth. 54 kg/25 mm

Tensile strength of glass yarn. 80.3 g/tex

[0016] <Working Example 4> It did besides coupling agent in surface treatment of Working Example 1 is designated as the γ-glycidoxypentyl trimethoxysilane in same way as Working Example 1.

<Working Example 5> It did besides coupling agent in surface treatment of Working Example 2 is designated as the γ-glycidoxypentyl trimethoxysilane in same way as Working Example 2.

<Working Example 6> It did besides coupling agent in surface treatment of Working Example 3 is designated as the γ-glycidoxypentyl trimethoxysilane in same way as Working Example 3.

[0017] <Comparative Example 1> It produced concerning glass cloth which is used with Working Example 1, with the method until recently, namely, glass cloth which weaving is done it did besides glass cloth which did surface treatment after removing bundle binder with hot degreasing, with silane coupling agent is used, in same way as Working Example 1 making use of glass yarn due to bundle binder of starch-based. types of cloth used 7628 type.

Tensile strength of cloth after surface treatment. 100 kg/25

g / 25 mm

ガラスヤーンの引張り強さ 33.7

g / tex

表面処理剤の付着率 0.

1 %

<比較例2> 比較例1での表面処理において、表面処理剤をγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとした他は比較例1と同様に行った。

表面処理後のクロスの引張り強さ 97 k

g / 25 mm

ガラスヤーンの引張り強さ 32.7

g / tex

表面処理剤の付着率 0.

1 %

【0018】<比較例3> 実施例2で用いたガラスクロスについて、従来方法により製造した、即ち、澱粉系の集束剤によるガラスヤーンを用いて製織したガラスクロスを加熱脱油により集束剤を除去した後、シランカップリング剤により表面処理を行ったガラスクロスを用いた他は、実施例2と同様に行った。クロスの種類は2116タイプを用いた。

表面処理後のクロスの引張り強さ 60 k

g / 25 mm

ガラスヤーンの引張り強さ 44.4

g / tex

表面処理剤の付着率 0.

1 %

<比較例4> 比較例3での表面処理において、表面処理剤をγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとした他は比較例3と同様に行った。

表面処理後のクロスの引張り強さ 50 k

g / 25 mm

ガラスヤーンの引張り強さ 37.0

g / tex

表面処理剤の付着率 0.1

%

【0019】<比較例5> 実施例3で用いたガラスクロスについて、従来方法により製造した、即ち、澱粉系の集束剤によるガラスヤーンを用いて製織したガラスクロスを加熱脱油により集束剤を除去した後、シランカップリング剤により表面処理を行ったガラスクロスを用いた他は、実施例3と同様に行った。クロスの種類は1080タイプを用いた。

mm

Tensile strength of glass yarn 33.7 g/tex

Deposition ratio of surface treatment agent. 0.1 %

<Comparative Example 2> With Comparative Example 1 it did besides surface treatment agent is designated as γ-glycidoxy propyl trimethoxysilane in the surface treatment, in same way as Comparative Example 1.

Tensile strength of cloth after surface treatment. 97 kg/25 mm

Tensile strength of glass yarn 32.7 g/tex

Deposition ratio of surface treatment agent. 0.1 %

[0018] <Comparative Example 3> It produced concerning glass cloth which is used with Working Example 2, with the method until recently, namely, glass cloth which weaving is done it did besides glass cloth which did surface treatment after removing bundle binder with hot degreasing, with silane coupling agent is used, in same way as Working Example 2 making use of glass yarn due to bundle binder of starch-based. types of cloth used 2116 type.

Tensile strength of cloth after surface treatment. 60 kg/25 mm

Tensile strength of glass yarn 44.4 g/tex

Deposition ratio of surface treatment agent. 0.1 %

<Comparative Example 4> With Comparative Example 3 it did besides surface treatment agent is designated as γ-glycidoxy propyl trimethoxysilane in the surface treatment, in same way as Comparative Example 3.

Tensile strength of cloth after surface treatment. 50 kg/25 mm

Tensile strength of glass yarn 37.0 g/tex

Deposition ratio of surface treatment agent. 0.1 %

[0019] <Comparative Example 5> It produced concerning glass cloth which is used with Working Example 3, with the method until recently, namely, glass cloth which weaving is done it did besides glass cloth which did surface treatment after removing bundle binder with hot degreasing, with silane coupling agent is used, in same way as Working Example 3 making use of glass yarn due to

表面処理後のクロスの引張り強さ 31 k
g / 25 mm

ガラスヤーンの引張り強さ 44.9
g / tex

表面処理剤の付着率 0.1
%

<比較例6> 比較例5での表面処理において、表面処理剤を
γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとした他は比
較例5と同様に行った。

表面処理後のクロスの引張り強さ 30 k
g / 25 mm

ガラスヤーンの引張り強さ 44.1
g / tex

表面処理剤の付着率 0.1
%

【0020】 実施例1～6及び比較例1～6についての耐CAF性の試験結果を表1に示す。表1において、→は導通個数が0であることを示す。

【0021】

bundle binder of starch-based. types of cloth used 1080 type.

Tensile strength of cloth after surface treatment. 31 kg / 25 mm

Tensile strength of glass yarn. 44.9 g / tex

Deposition ratio of surface treatment agent. 0.1 %

<Comparative Example 6> With Comparative Example 5 it did besides surface treatment agent is designated as γ-glycidoxy propyl trimethoxysilane in the surface treatment, in same way as Comparative Example 5.

Tensile strength of cloth after surface treatment. 30 kg / 25 mm

Tensile strength of glass yarn. 44.1 g / tex

Deposition ratio of surface treatment agent. 0.1 %

[0020] Test result of CAF resistance concerning Working Example 1 to 6 and Comparative Example 1 to 6 is shown in the Table 1. In Table 1, fact that continuity number is 0 is shown.

[0021]

【表1】

[Table 1]

	導通個数 (個)				
	経過時間 (hr)				
	0 ~ 200	200 ~ 400	400 ~ 600	600 ~ 800	800 ~ 1000
実施例 1	異常なし	→	→	→	→
実施例 2	異常なし	→	→	→	1
実施例 3	異常なし	→	→	→	1
実施例 4	異常なし	→	→	1	2
実施例 5	異常なし	→	→	2	2
実施例 6	異常なし	→	→	2	1
比較例 1	異常なし	→	1	3	5
比較例 2	異常なし	2	1	4	7
比較例 3	異常なし	1	3	2	9
比較例 4	1	3	5	6	5
比較例 5	異常なし	2	3	8	7
比較例 6	1	3	6	10	全て導通

【0022】

【発明の効果】本発明のプリント配線基板用ガラスクロスを補強材として用いることにより耐CAF性に優れたプリント配線基板を得ることができる。特にシランカップリング剤としてアミン系シランカップリング剤を用いることにより、更に優れた耐CAF性を有するプリント配線基板を得ることができる。

[0022]

[Effects of the Invention] It was superior in CAF th for printed circuit board of this invention as the using is printed circuit board can be acquired. Furthermore printed circuit board which possesses which is superior can be acquired by using amine coupling agent as silane coupling agent.